

⑤

⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 3:

● B 33/02
H 01 L 31/06

DE 29 24 584 A 1

⑪

Offenlegungsschrift

29 24 584

⑫

Aktenzeichen:

P 29 24 584.9

⑬

Anmeldetag:

19. 6. 79

⑭

Offenlegungstag:

15. 1. 81

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑤

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Silicium für Solarzellen

⑦

Anmelder:

Strämke, Siegfried, Dr.-Ing.; Wilhelmi, Herbert, Prof. Dr.-Ing.;
5100 Aachen

⑧

Erfinder:

gleich Anmelder

DE 29 24 584 A 1

VON KREISLER SCHÖNWALD EISHOLD FUES
VON KREISLER KELLER SELTING WERNER

2924584

Dr.-Ing. Siegfried Strämke
Erkwiesenstraße 12
5100 Aachen

Prof. Dr.-Ing. Herbert Wilhelmi
Richtericher Str. 36
5100 Aachen

PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973
Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln
Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden
Dr. J. F. Fues, Köln
Dipl.-Chem. Alek von Kreisler, Köln
Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln
Dipl.-Ing. G. Selting, Köln
Dr. H.-K. Werner, Köln

W/in

DEICHMANNHAUS AM HAUPTBAHNHOF
D-5000 KÖLN 1 18.6.1979

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Silicium für Solarzellen enthaltend 2 bis 30 ppm Verunreinigungen, davon 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 30 ppm Elemente der Gruppe III und V des Periodensystems, insbesondere Bor, Aluminium, Phosphor, Arsen und Antimon, dadurch gekennzeichnet, daß man Siliciumdioxid oder Silicium mit höherem Verunreinigungsgrad in einer reduzierenden Gasatmosphäre in ein Plasma einbringt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial in der Natur vorkommende Quarze mit Phosphor- und Borgehalten über 10 ppm einsetzt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man handelsübliches technisches Silicium mit hohem Kohlenstoffgehalt einsetzt.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein induktiv erzeugtes Plasma mit Temperaturen von 3.000 bis 10.000° K verwendet.

030063/0044

Telefon: (0221) 13 10 41 - Telex: 888 2307 dopa d - Telegramm: Dompatent Köln

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Lichtbogenplasma mit Temperaturen von etwa 5.000 bis 10.000° K verwendet.

6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als reduzierende Gasatmosphäre Wasserstoff oder niedere gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, ggf. mit Edelgasen vermischt, verwendet.

030063/0044

Verfahren zur Herstellung von Silicium für Solarzellen.

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von reinem Silicium für Solarzellen, welches nur 2 bis 30 ppm Verunreinigungen enthält, von denen wiederum 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 3 ppm, Elemente der Gruppen III und V des Periodensystems sind. Insbesondere sollen die Verunreinigungen aus Bor und Phosphor bestehen, jedoch sind auch Aluminium, Arsen und Antimon durchaus geeignet. Stickstoff einerseits und die höheren bzw. selteneren Elemente der Gruppen III und V sind zwar theoretisch auch brauchbar, dürften jedoch für die Praxis von geringerer Bedeutung sein.

Für Solarzellen wurde bisher Silicium auf dünne Folien durch die außerordentlich kostspielige und aufwendige Kathodenzerstäubung aufgebracht. Dieser Verfahrensschritt ist bisher für die gesamte Solarzellentechnik ein großer Kostenfaktor, so daß die Wirtschaftlichkeit der Solarzellentechnik noch sehr zu wünschen übrig läßt. Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt einen völlig neuen und im Vergleich zur bisherigen Technik außerordentlich einfacheren und preisgünstigeren Weg auf, für Solarzellentechnik geeignetes Silicium herzustellen. Insbesondere ermöglicht dieses Verfahren von preiswerten und in ausreichenden Mengen vorhandenen Ausgangsmaterialien, wie natürlich-vorkommenden Siliciumdioxiden einerseits oder dem für Legierungszwecke in großen Mengen hergestellten, insbesondere durch Kohlenstoff stärker verunreinigtem Silicium andererseits, auszugehen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, die in diesen Ausgangsmaterialien

030063/0044

vorhandenen Verunreinigungen in einem, ggf. auch zwei oder mehreren Verfahrensschritten einfach zu entfernen und so zu für Solarzellentechnik geeignete Qualitäten zu kommen. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man Siliciumdioxyd oder
5 Silicium mit höherem Verunreinigungsgrad in einer reduzierenden Gasatmosphäre durch ein Plasma leitet.

Als reduzierende Gasatmosphäre kommt insbesondere Wasserstoff aber auch Methan, Äthan, Äthylen sowie weitere in großen Mengen und in reiner Form verfügbare gesättigte oder
10 ungesättigte, niedere Kohlenwasserstoffe in Frage. Aus technologischen Gründen, insbesondere zur Lösung der Transportprobleme im Plasma wird es oftmals empfehlenswert sein, das reduzierende Gas mit Edelgasen vermischt einzusetzen. Der an sich inerte Stickstoff ist wegen der Bildung von Nitriden
15 und damit der Bildung von unerwünscht hohen Mengen von Verunreinigungen weniger geeignet. Sofern die Verunreinigungen an Siliciumnitriden jedoch in dem für Solarzellen erforderlichen Verunreinigungsgrad von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 3 ppm liegt, sind keine Störungen zu befürchten.

20 Unter einem Plasma versteht man ein in merklichem Maße ionisiertes Gas. Für das erfindungsgemäße Verfahren kommt vorzugsweise induktiv erzeugtes Plasma mit Temperaturbereiche von etwa 3.000 bis 10 000° K in Frage. Jedoch kann auch Lichtbogenplasma mit Temperaturen von 5.000 bis 10.000° K
25 verwendet werden, sofern dafür Sorge getragen ist, daß nicht aus dem Elektrodenmaterial erneut unerwünschte Verunreinigungen in störendem Umfang in das Silicium eingetragen werden. Ein Graphitlichtbogen ist prinzipiell geeignet, sofern durch das reduzierende Gas der Kohlenstoffgehalt
30 des entstehenden Siliciums ausreichend niedriggehalten wird.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das

030063/0044

5 Siliciumdioxyd oder Silicium beispielsweise in pulverförmiger oder gekörnter Form in einem senkrechten und/oder verdrehten Gasstrom durch das Plasma hindurchgeleitet werden. Hierbei ist es prinzipiell möglich, im aufsteigenden oder absteigenden Gasstrom zu arbeiten. Bei einer weiteren Ausführung
10 form des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Ausgangsmaterial in Form eines Pulvers oder größerer Partikel in einem Tiegel eingeschmolzen und dort dem Plasma ausgesetzt. In gewissen Fällen dürfte es sich als vorteilhaft erweisen, den Tiegel bzw. die gekühlte Feststoffwand aus
15 Silicium bzw. Siliciumdioxyd zu wählen, so daß nicht aus dem Reaktionsgefäß unnötig neue Verunreinigungen eingeschleppt werden.

15 Im Falle stark verunreinigter Ausgangsmaterialien kann es erforderlich sein, den Schritt der Reinigung in einer reduzierenden Gasatmosphäre im Plasma ein- oder mehrfach zu wiederholen. In den meisten Fällen ist es jedoch möglich, durch geeignete Steuerung des Verfahrens bereits mit einmaliger Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu Siliciumqualitäten zu kommen, die unmittelbar in der Solarzellentechnik einsetzbar sind.
20

25 Es ist völlig klar, daß die Verfahrensbedingungen bei der technischen Anwendung in erheblichem Maße variiert werden können, wobei im Zweifelsfalle das verwendete Ausgangsmaterial mitbestimmend für die optimalen Verfahrensbedingungen sein wird.